

Derwent abstract for JP 11021214

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007658762

WPI Acc No: 1988-292694/198841

Hair-care prod. compsn. - contg. two-electron redn. type oxidase e.g.  
pyranose oxidase, for mild oxidising action

Patent Assignee: KYOWA HAKKO KOGYO KK (KYOW ); YAMAHATSU SANGYO KAISHA  
(YAMA-N); YAMAHATSU SANGYO CO LTD (YAMA-N)

Inventor: HAGINO H; SAKATO K; TSUJINO Y; YOKOO Y

Number of Countries: 012 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 8807360	A	19881006	WO 88JP315	A	19880330	198841 B
JP 63246313	A	19881013	JP 8778184	A	19870331	198847
EP 310675	A	19890412	EP 88902931	A	19880330	198915
US 4961925	A	19901009	US 88283600	A	19881129	199043
EP 310675	B1	19940105	EP 88902931	A	19880330	199402
			WO 88JP315	A	19880330	
DE 3886867	G	19940217	DE 3886867	A	19880330	199408
			EP 88902931	A	19880330	
			WO 88JP315	A	19880330	
EP 310675	A4	19920325	EP 88902931	A	19880000	199521
JP 95045385	B2	19950517	JP 8778184	A	19870331	199524
JP 11021214	A	19990126	JP 8778184	A	19870331	199914
			JP 9829864	A	19870331	
JP 11021215	A	19990126	JP 8778184	A	19870331	199914
			JP 9829863	A	19870331	
JP 2899268	B2	19990602	JP 8778184	A	19870331	199927
			JP 9829864	A	19870331	
JP 2968246	B2	19991025	JP 8778184	A	19870331	199950
			JP 9829863	A	19870331	

Priority Applications (No Type Date): JP 8778184 A 19870331; JP 9829864 A 19870331; JP 9829863 A 19870331

Cited Patents: 02 15539000; 02 54598600; 02 11255000; 02 28789900; 01 32156000; 47 1040000; 51 6394900; 03 25174200; 04 12964400; Jnl.Ref; FR 2112549; JP 50095436; JP 4710400; JP 5163949

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 8807360	A	J 28		
	Designated States (National): US			
	Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE			
EP 310675	A	E		
	Designated States (Regional): DE FR GB			
US 4961925	A	8		
EP 310675	B1	E 17	A61K-007/06	Based on patent WO 8807360
	Designated States (Regional): DE FR GB			
DE 3886867	G		A61K-007/06	Based on patent EP 310675
				Based on patent WO 8807360
JP 95045385	B2	10	A61K-007/06	Based on patent JP 63246313
JP 11021214	A	9	A61K-007/09	Div ex application JP 8778184

JP 11021215	A J	9 A61K-007/13	Div ex application JP 8778184
JP 2899268	B2	9 A61K-007/09	Div ex application JP 8778184 Previous Publ. patent JP 11021214
JP 2968246	B2	9 A61K-007/13	Div ex application JP 8778184 Previous Publ. patent JP 11021215

Abstract (Basic): WO 8807360 A

The compsn. (1) comprises at least one two-electron reduction type oxidase in which oxygen serves as an electron acceptor. The two-electron reduction type oxidase is at least one cpd. selected from pyranose oxidase, glucose oxidase, glycerol oxidase, lactic acid oxidase, pyridic acid oxidase and uricase. (1) contains the above-mentioned enzymes or sources of these enzymes. A hair-dye compsn. can be produced comprising an oxidising dye compsn. contg. enzymes and/or a compsn. contg. enzyme sources. An oxidising fixing agent compsn. for permanent-wave treatment can be produced comprising the hair-care product compsn. (1) contg. enzymes and/or enzyme sources.

USE/ADVANTAGE - Having an effective but gentle action in hair care. Useful as ingredients of hair dyes, decolouring agents for undesired hair, permanent-wave fixing agent compositions, etc. (28pp Dwg.No.0/1)

Abstract (Equivalent): EP 310675 B

A hair preparation composition comprising at least one dielectron reducing oxidase selected from the group consisting of pyranose oxidase, glucose oxidase, glycerol oxidase, lactate oxidase, pyruvate oxidase and uricase and a donor of said enzyme with the proviso that mutarotase is further contained in the composition if the oxidase is glucose oxidase.

Dwg.1/1

Abstract (Equivalent): US 4961925 A

Hair dye compsn. comprises (a) a dielectron reducing oxidase using O<sub>2</sub> as an acceptor; (b) a donor of the oxidase; (c) an oxidn. dye which is oxidisable by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to develop colour; (d) water; and (e) a cosmetic vehicle. Pref. oxidase comprises pyranose oxidase, glucose oxidase, glycerol oxidase, lactic acid oxidase, pyruvic acid oxidase or uricase. Opt. compsn. comprises a permanent waving prepn. without using (c). ADVANTAGE - Is low in skin irritation, without damaging hair or skin..

(8pp)

Derwent Class: D16; D21; E24; P24

International Patent Class (Main): A61K-007/06; A61K-007/09; A61K-007/13

International Patent Class (Additional): A45D-007/04

---

# Citation 18

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21214

(43) 公開日 平成11年(1999)1月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

A 61 K 7/09

識別記号

F I

A 61 K 7/09

審査請求 有 発明の数1 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願平10-29864  
(62) 分割の表示 特願昭62-78184の分割  
(22) 出願日 昭和62年(1987)3月31日

(71) 出願人 000001029  
協和醸酵工業株式会社  
東京都千代田区大手町1丁目6番1号  
(71) 出願人 391003325  
山発産業株式会社  
大阪府大阪市北区堂島1丁目1番25号  
(72) 発明者 辻野 義雄  
大阪府泉佐野市羽倉崎1丁目1番31号  
(72) 発明者 横尾 義春  
神奈川県相模原市横山3-4-17  
(72) 発明者 坂戸 邦昭  
神奈川県厚木市上荻野987-37  
(74) 代理人 弁理士 岩橋 和幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 毛髪用化粧料組成物

(57) 【要約】

【構成】 酸素を受容体とする二電子還元型オキシダーゼおよび染毛用酸化染料ブレカーサーとは異なる当該酵素の供与体を含むパーマネントウェーブ用化粧料。

【効果】 本発明により、穏やかな酸化作用で充分な効果を有するパーマネントウェーブ用化粧料が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素を受容体とする二電子還元型オキシダーゼおよび染毛用酸化染料プレカーサーとは異なる当該酵素の供与体を含むパーマネントウェーブ用化粧料。

【請求項2】 該オキシダーゼがピラノースオキシダーゼ、グルコースオキシダーゼ、グリセロールオキシダーゼ、乳酸オキシダーゼ、ビルビン酸オキシダーゼおよびウリカーゼから選ばれる少なくとも一種である請求項1記載のパーマネントウェーブ用化粧料。

【請求項3】 該オキシダーゼがグルコースオキシダーゼを含み、さらにムタロターゼを含む請求項1記載のパーマネントウェーブ用化粧料。

【請求項4】 該パーマネントウェーブ用化粧料がさらにペルオキシダーゼを含む請求項1、2または3記載のパーマネントウェーブ用化粧料。

【請求項5】 該パーマネントウェーブ用化粧料がさらにパーマネントウェーブ用還元剤を含む請求項1、2、3または4記載のパーマネントウェーブ用化粧料。

【請求項6】 酸素を受容体とする二電子還元型オキシダーゼおよび染毛用酸化染料プレカーサーとは異なる当該酵素の供与体を含有するパーマネントウェーブ用酸化固定薬剤およびパーマネントウェーブ用還元剤を含有する薬剤からなるキットの形態にある請求項1記載のパーマネントウェーブ用化粧料。

【請求項7】 該オキシダーゼがピラノースオキシダーゼ、グルコースオキシダーゼ、グリセロールオキシダーゼ、乳酸オキシダーゼ、ビルビン酸オキシダーゼおよびウリカーゼから選ばれる少なくとも一種である請求項6記載のパーマネントウェーブ用化粧料。

【請求項8】 該パーマネントウェーブ用酸化固定薬剤がさらにペルオキシダーゼを含む請求項7記載のパーマネントウェーブ用化粧料。

【請求項9】 該オキシダーゼがグルコースオキシダーゼを含み、さらにムタロターゼを含む請求項6記載のパーマネントウェーブ用化粧料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸素を受容体とする二電子還元型オキシダーゼを有効成分として含有することを特徴とする毛髪用化粧料組成物に関する。本発明の第1の目的は、穏やかな酸化作用で充分な効果を有する毛髪用化粧料組成物を提供することである。

【0002】 本発明の第2の目的は、皮膚刺激が少なく、毛髪および皮膚を傷めることの少ない酸化染毛料、二浴式パーマネントウェーブ用酸化固定剤組成物など酸化的機能を有する毛髪用化粧料組成物を提供することである。

## 【0003】

【従来の技術および発明が解決しようとする問題点】 従来、酸化染毛料では、酸化染料の酸化重合のためおよび

毛髪の脱色を行うために、酸化剤として、過酸化水素、過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウムなどが使用されている。また、一般にパーマネントウェーブの施術は、チオグリコール酸、システィンなどの還元剤を主成分とする第1剤により毛髪中のS-S結合を還元切断し、次いでこの毛髪を臭素酸ナトリウム、過ホウ酸塩、過酸化水素などの酸化剤を主成分とする第2剤により酸化固定する方法が採られている。

【0004】 しかしながら、これら酸化剤によって毛髪や皮膚の損傷を引き起こすおそれがあるという欠点がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、オキシダーゼにより空気中の酸素を活性化させ、その酸化力を製品の必要な酸化過程に効果的に用いるものである。

【0006】 本発明は、酸素を受容体とする二電子還元型オキシダーゼを少なくとも一種含有する毛髪用化粧料組成物を提供する。本発明で使用される酵素は、酸素を受容体として過酸化水素を生成する二電子還元型のオキシダーゼであって、ピラノースオキシダーゼ（以下P R O Dと略記する）、グルコースオキシダーゼ（以下G O Dと略記する）、グリセロールオキシダーゼ、乳酸オキシダーゼ、ビルビン酸オキシダーゼ、ウリカーゼが挙げられる。

【0007】 本発明においては、これらの酵素の一種または二種以上を組み合わせて用いることができる。なお、本発明の酵素を働くためには、補酵素を必要とするものもある。例えば、P R O Dには補酵素としてフラビニアデニンジヌクレオチド（以下F A Dと略記する。）、鉄イオンが、ビルビン酸オキシダーゼにはF A Dが知られている。

【0008】 これらの補酵素は、普通酵素中に夾雜しているから、本明細書においては酵素あるいはオキシダーゼと記載した場合、特にことわり書きがない限り、必要な補酵素を含んでいるものとする。本発明はさらに上記オキシダーゼおよび当該酵素の供与体を含む毛髪用化粧料組成物を提供する。

【0009】 供与体は、選択された酵素の供与体であって、染毛用酸化染料プレカーサーとは異なる供与体が用いられる。例えばP R O Dには、D-グルコース、L-ソルボース、D-キシロースが、G O Dには、D-グルコースが、グリセロールオキシダーゼには、グリセロール、ジヒドロキシアセトンが、乳酸オキシダーゼには、乳酸およびその塩類が、ビルビン酸オキシダーゼには、ビルビン酸およびその塩類が、ウリカーゼには、尿酸およびその塩類がそれぞれ用いられる。

【0010】 酵素の配合量は、実際の毛髪への使用濃度で1単位/100g～ $1 \times 10^8$  単位/100g、好ましくは、 $1 \times 10^2$  単位/100g～ $1 \times 10^5$  単位/100gである。供与体の量は、実際の毛髪への使用濃度で0.01重量%

～6.0重量%、好ましくは、1重量%～3.5重量%である。本発明において、供与体としてD-グルコースを用いる場合は酵素としては、PRODが好ましい。これは、PRODがD-グルコースの $\alpha$ 型と $\beta$ 型の両方に作用するからである。

【0011】酵素の活性をできるだけ高く維持し、安定なものをつくる酵素固定化法がある。本発明においては、固定化された酵素を使用することも含まれる。酵素を有機溶媒にも可溶化させるため、さらにまた有機溶媒中でも活性を発現させるため、酵素蛋白質分子の表面に合成高分子あるいは天然高分子を化学的に結合させることができ。この修飾酵素も本発明の酵素に含まれる。

【0012】酸化染毛料に用いられる染料としては、通常の酸化染料がすべて用いられる。レゾルシンの他、例えば染毛剤原料規格（改訂第三版昭和60年5月、日本ヘアカラー工業会・染毛剤懇話会）には、5-アミノオルトクレゾール、3, 3'-イミノジフェノール、塩酸2, 4-ジアミノフェノール、塩酸トルエン-2, 5-ジアミン、塩酸パラフェニレンジアミン、塩酸N-フェニルパラフェニレンジアミン、塩酸メタフェニレンジアミン、オルトアミノフェノール、カテコール、酢酸N-フェニルパラフェニレンジアミン、2, 6-ジアミノピリジン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ジフェニルアミン、トルエン-2, 5-ジアミン、トルエン-3, 4-ジアミン、 $\alpha$ -ナフトール、パラアミノフェニルスルファミン酸、パラアミノフェノール、パラフェニレンジアミン、パラメチルアミノフェノール、ヒドロキノン、ピロガロール、N-フェニルパラフェニレンジアミン、フロログルシン、メタアミノフェノール、メタフェニレンジアミン、硫酸5-アミノオルトクレゾール、硫酸オルトアミノフェノール、硫酸オルトクロルパラフェニレンジアミン、硫酸4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、硫酸トルエン-2, 5-ジアミン、硫酸パラアミノフェール、硫酸パラフェニレンジアミン、硫酸パラメチルアミノフェノール、硫酸メタアミノフェノール、硫酸メタフェニレンジアミンが記載されている。

【0013】さらにまた、塩酸2, 4-ジアミノフェニキエタノール、5-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルフェノールも追加された。また、通常酸化染料と併合して用いられることの多い2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-アミノ-5-ニトロフェノール、1-アミノ-4-メチルアミノアントラキノン、塩酸ニトロパラフェニレンジアミン、1, 4-ジアミノアントラキノン、ニトロパラフェニレンジアミン、パラニトロオルトフェニレンジアミン、ピクラミン酸、ピクラミン酸ナトリウム、ピクリン酸、硫酸2-アミノ-5-ニトロフェノール、硫酸ニトロパラフェニレンジアミン、硫酸パラニトロオルトフェニレンジアミン、硫酸パラニトロメタフェニレンジアミンなどの直接染料も広義には酸化染料に含まれる。

【0014】通常、酸化染毛料では、酸化染料の酸化重合のため、および毛髪の脱色を行うために使用時の濃度で1.5重量%～4.0重量%の過酸化水素が使われる。この濃度では多少の毛髪の損傷は避けられず、また、人によっては、皮膚障害を起こすこともある。本発明では、空気中の酸素を活性化させ、利用するので、従来に比べ毛髪の損傷や皮膚障害を起こすことが少なく、かつ従来と同等の染色・脱色作用をもつことができる。

【0015】一方、過去には酸化染毛料の染毛処理技術において酵素を用いる技術が2～3見られる。例えば、特開昭47-10400には、①ペルオキシダーゼ酵素、②過酸化水素、③酸化染料からなる染髪法が提案されている。また、特公昭51-47778には第1剤としてジチオスレイトールまたは／およびジチオエリスリトール、第2剤には、①チロシンまたは／およびDL- $\beta$ (3, 4-ジヒドロキシフェニル)アラニン若しくはその誘導体、②5-ヒドロキシインドール、5, 6-ジヒドロキシインドール-2-カルボン酸メチル、チラミン、ドーパミン、6-ヒドロキシドーパミンおよびピロカテコールの群から選ばれる化合物の1種または2種以上、第3剤として過硫酸塩から成り第2剤または第3剤にチロシナーゼを配合することが提案されている。

【0016】さらに特公昭58-31325には、①ピロカテコール、②亜鉛、銅または鉄の水溶性塩、③ペーオキシダーゼ、④過酸化水素の4液から成る染毛剤も提案されている。これらは、いずれもはじめに配合した過酸化水素や過硫酸塩の酸化作用のみを利用するものであり、また配合する酵素も異なり、さらにまた、特公昭51-47778、特公昭58-31325では色素の前駆物質が特定されており、その志向するところは本発明と異なっている。

【0017】また、本発明は酸素を受容体とする二電子還元型オキシダーゼおよび当該酵素の供与体を含むペーマメントウェーブ用酸化固定剤組成物、いわゆる第2剤を提供する。従来、第1剤は、チオグリコール酸および／またはシステイン等を配合した還元剤であり、第2剤は、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、過ホウ酸ナトリウムまたは過酸化水素等酸化剤の水溶液である。

【0018】通常、過酸化水素の濃度は1.0重量%～2.5重量%で使用される。この濃度では、多少の毛髪の損傷は避けられず、また人によっては皮膚障害を起こすこともある。本発明では、空気中の酸素を利用するので従来に比べ毛髪の損傷や皮膚障害を起こすことが少なく、かつ従来と同等の酸化固定作用をもつことができる。次にその試験例を示す。なお、%は重量%、酵素量の単位は、PRODはD-グルコース単位を、ウリカーゼは、尿酸単位を、ペルオキシダーゼは、過酸化水素単位を、ムタロターゼは $\alpha$ -D-グルコース単位を用いた。

【0019】試験例-1

表-1のとおり酸化溶液としてグルコース・オキシダーゼ(GOD)、PROD、ウリカーゼの3種類のオキシ

ダーゼ、またそれらとムタロターゼおよび／またはペルオキシダーゼとの併用、比較として過酸化水素および酸化剤を配合しない精製水だけのものを調整した。これらについて染毛効果、毛髪の仕上りの2項目を下記の方法で比較判定し表-1に併記した。

【0020】 [試験方法] 染料溶液と酸化溶液を1:1の比率で混合した溶液10mlを直ちに重さ2g、長さ10cmの山羊毛毛束に塗布し30分間処理し、水洗、シャンプーを行い乾燥する。染毛効果および毛髪の仕上りの評価は、下記の基準によった。

【0021】 A: 染毛効果の評価

#### 染着性

- 濃い暗褐色に染まった。
  - 暗褐色に染まった。
  - △ 薄い暗褐色に染まった。
  - × ほとんど染まらない。
- B: 毛髪の仕上り（未処理毛との比較）
- しなやかでくし通りがよい。
  - △ ややしなやかさ、くし通りが劣る。
  - × しなやかさがなく、くし通りも劣る。

10 【0022】

【表1】

	1-1*	1-2*	1-3*	1-4*	1-5*	1-6*	1-7*	1-8*	1-9*	1-10*	1-11*	1-12*	1-13*
(染料溶液)													
バラフエニレンジアミン	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
ローブルコース	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	—	—	—	—	—	—	—	—
尿酸	—	—	—	—	—	3.4	3.4	3.4	3.4	—	—	—	—
チオグリコール酸	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
アンモニア水(30%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	pH10.0 に調整	—
水酸化カリウム	pH7.0 に調整	pH7.0 に調整	pH7.0 に調整	pH7.0 に調整	pH7.0 に調整	pH7.0 に調整	pH8.0 に調整	pH9.0 に調整	pH10.0 に調整	pH11.0 に調整	pH12.0 に調整	pH13.0 に調整	—
精製水	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(酸化溶液)													
過酸化水素水(35%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14.7
COD(2.4単位/mg)	6.3	8.3	8.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PROD(1単位/mg)	—	—	—	20.0	20.0	—	—	—	—	—	—	—	—
ウリカーゼ(2.8単位/mg)	—	—	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—
ムタロターゼ(0.96単位/mg)	—	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ベルオキシダーゼ(112単位/mg)	—	—	0.0058	—	0.0058	—	—	—	—	0.0058	—	—	—
精製水	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
染毛効果	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
毛髪の仕上り	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

\*本発明

【0023】上記の結果により、酸化剤として過酸化水素を用いたものは、染毛性においては、優れているが毛髪の仕上がりが劣っている。そして、精製水のみでは、ほとんど染まらない。本発明は酸化剤としてオキシダーゼを用いることにより、過酸化水素と同程度の染毛効果を有しながら、従来にない良好な毛髪の仕上りを保つことができた。

## 【0024】試験例-2

表-2

## 〔第1剤(還元剤)〕

チオグリコール酸 アンモニウム (チオグリコール酸 として50%)	13.0%
アンモニア水(30%)	pH9.0 に調整
精製水	バランス

## 〔第2剤(酸化固定剤)〕

	2-1*	2-2*	2-3	2-4
臭素酸ナトリウム	—	—	—	8.0%
尿酸カリウム	2.5%	2.5%	—	—
ウリカーゼ (2.8単位/呪)	2.0	2.0	—	—
ペルオキシダーゼ (112単位/呪)	—	0.003	—	—
精 製 水	—	—	バランス	—
ウェーブ指數(%)	61.0	59.8	60.2	59.3
ウェーブ保持率(%)	58.7	62.0	4.5	62.5
皮膚荒れの程度	○	○	○	×

\*本発明  
注: 試験中のウリカーゼは第2剤処理直前に添加する。

## 【0026】〔ウェーブ指數およびウェーブ保持率測定試験〕

(I) 下記毛髪20本を一束とし、プラスチック製の測定用くしにジグザグ巻きにして固定し、キルビー法(ブロシーディングス・オブ・ザ・サイエンティフィック・セクション第26巻12頁、1956年)に従って表-2で示した組成の第1剤(還元剤)に30℃、10分間浸漬した後、水で充分にすすぎ、次いでおのおの第2剤(酸化固定剤)に30℃、10分間浸漬する。水ですすいだ後に測定用くしから取りはずし、ウェーブ度を測定した。

毛髪:長さ15cmの人毛(10才、女性、未処理毛)をウラリ硫酸ナトリウム10%水溶液で洗浄、風乾したもの。

パーマネントウェーブ用剤の第1剤(還元剤)処理後、第2剤(酸化固定剤)としてウリカーゼを配合した組成物、比較として臭素酸ナトリウムを配合した組成物および精製水だけのものを用いてウェーブ指數、ウェーブ保持率と指間滴下法による皮膚の荒れの程度の3項目を下記の方法で比較判定し表-2に併記した。

## 【0025】

## 【表2】

【0027】(II) (I)で使用した毛髪をウラリ硫酸ナトリウム10%水溶液に60℃、20分間浸漬し水洗し虐待する。そのウェーブ指數を虐待前のウェーブ指數と比較してこれをウェーブ保持性とした。

【0028】〔指間滴下法による試験〕予めパネルの左右いずれかの指間部3ヶ所(第2、3指間; 第3、4指間; 第4、5指間)を検査し、何等皮膚に異常がないことを確認した後、指間部に定流量ポンプにより0.7ml/分の割で、10分間表-2で示した組成の第2剤(酸化固定剤)を滴下し、5分間放置し、約40℃の温湯で15秒間洗い、タオルドライする操作を1日2回、中に2日間の休みをおいて前後各3日間ずつ、計6日間にわたって行い、試験を行わない手と比較し皮膚の荒れの程度を観察する。

【0029】実験のパネルは22才～52才の女子20名で行った。皮膚の荒れの程度の評価は、下記の基準によった。

A：皮膚の荒れの評価

- 皮膚の荒れの認められないもの。
- △ 微細なシワが認められるもの。

× シワ、皮膚の乾燥、かさつきが認められるもの。

【0030】上記の結果により、本発明は、臭素酸ナトリウムを配合した従来品に比べてウェーブ効果において何等変わりがないこと、そして精製水のみでは、ほとんどウェーブ効果がないことが明らかである。また、臭素酸ナトリウム配合品においては、皮膚荒れが認められるものの、本発明の酸化固定剤を使用した場合パネルの皮膚の荒れが顕著に防止されることが認められる。

【0031】本発明の化粧料は種々の形態で用いる。必要な全ての薬剤をまとめて1薬剤として用いるが、特に2～3の薬剤からなるキットの形態を用意することによって、使用時に便利に利用できる。オキシダーゼおよびペルオキシダーゼを含む薬剤とオキシダーゼの供与体を含む薬剤とからなるキット、さらに酸化染料を含む薬剤を加えた3薬剤からなるキットあるいは3薬剤の何れか1薬剤と他の2薬剤を混合した薬剤とからなるキット等の形態を用意できる。パーマメントウェーブ用に用いる毛髪用化粧料についてはパーマメントウェーブ用還元剤を含有する薬剤、オキシダーゼおよびペルオキシダーゼを含む薬剤およびオキシダーゼの供与体を含む薬剤の3剤からなるキット、あるいはオキシダーゼおよびその供与体とペルオキシダーゼを含む薬剤とパーマメントウェーブ用還元剤を含有する薬剤の2薬剤からなるキットが便利に用いる。これらの形態は実施例に例示されている。次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

【0032】

【実施例】

実施例1 一剤式染毛料（クリーム状）

パラフェニレンジアミン	1.35%
オルトアミノフェノール	0.1
レゾルシン	0.25
セタノール	6.0
オレイルアルコール	5.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル(15E.O.)	7.0
流動パラフィン	10.0
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.0
プロピレングリコール	2.0
ウリカーゼ(2.8単位/mg)	1.0
尿酸	5.3
エデト酸二ナトリウム	0.2
チオグリコール酸	0.1
モノエタノールアミン、精製水	バランス (pHをモノエタノールアミンで8.5に調整)

この組成物を白髪に塗布し、30℃にて30分間処理し水洗、シャンプーを行い、乾燥する。白髪はグレー系の色に染まった。

【0033】実施例2 一剤式染毛料（ゲル状）

パラフェニレンジアミン	0.08%
オルトアミノフェノール	0.04
ニトロパラフェニレンジアミン	0.4
2-アミノ-4-ニトロフェノール	0.4
レゾルシン	0.1
カルボキシメチルセルロースナトリウム	7.5
ウリカーゼ(2.8単位/mg)	1.07
尿酸カリウム	2.44
チオグリコール酸	0.1
精製水	バランス

この組成物を白髪に塗布し、30℃にて30分間処理し水洗、シャンプーを行い、乾燥する。白髪は赤褐色系の色に染まった。

【0034】

実施例3 一剤式染毛料（ヘアクリームタイプ）

パラフェニレンジアミン	0.135%
オルトアミノフェノール	0.01
レゾルシン	0.025
セタノール	6.0
オレイルアルコール	5.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル(15E.O.)	7.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル(10E.O.)	3.5
流動パラフィン	10.0
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.0
液状ラノリン	1.0
ウリカーゼ(2.8単位/mg)	1.0
尿酸	1.1
エデト酸二ナトリウム	0.2
アスコルビン酸	0.2
水酸化カリウム、精製水	バランス (pHを水酸化カリウムで7.5に調整)

この組成物を白髪に10～30分間用いた後、すぐに洗髪又はシャンプーを行い乾燥する。10日間、白髪に毎日使用したところ、グレー系の色に染まった。

【0035】

実施例4 一剤式染毛料（トリートメント剤タイプ）

パラフェニレンジアミン	0.04%
オルトアミノフェノール	0.02
ニトロパラフェニレンジアミン	0.20
2-アミノ-4-ニトロフェノール	0.20
レゾルシン	0.05
塩化セチルトリメチルアンモニウム	2.5
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	1.0
ミリスチン酸イソプロピル	7.0
セタノール	5.0
ステアリルアルコール	2.0

流動パラフィン	4.0
液状ラノリン	0.5
プロピレングリコール	0.5
ウリカーゼ(2.8単位/mg)	1.0
尿酸	5.1
ペルオキシダーゼ(112単位/mg)	0.003
チオグリコール酸	0.1
水酸化カリウム、精製水	バランス

(pHを水酸化カリウムで7.5に調整)

この組成物を白髪に塗布し30℃にて30分間処理し水洗、シャンプーを行い乾燥する。白髪は赤褐色系の色に染まった。また、従来ヘアトリートメントと同様にあらかじめシャンプーした髪に塗布し30~40℃にて5~10分間処理し、水洗した。10日間、白髪に使用したところ、赤褐色系の色に染まった。

#### 【0036】実施例5 一剤式染毛料(粉末状)

硫酸パラフェニレンジアミン	10.0 %
硫酸オルトアミノフェノール	3.0
硫酸パラメチルアミノフェノール	2.0
カルボキシメチルセルロースナトリウム	24.0
炭酸ナトリウム	7.36
尿酸	14.17
ウリカーゼ(2.8単位/mg)	8.30
デキストリン	バランス

まず上記組成物6gを精製水で50mlとし染液とする。この染液を白髪に塗布し30℃にて30分間処理し水洗、シャンプーを行い乾燥する。白髪は暗赤褐色系の色に染まった。この粉末式染毛料において原料中に水分が含まれない場合には、安定性が向上した。

#### 【0037】実施例6 エアゾール式染毛料

〔原液〕	
パラフェニレンジアミン	0.4 %
パラアミノフェノール	0.1
オルトアミノフェノール	0.5
レゾルシン	0.8
PROD(1単位/mg)	10.0
D-グルコース	5.5
プロピレングリコール	2.0
チオグリコール酸	0.1
0.1Mリン酸塩緩衝液(pH6.5)	バランス

まず上記組成物をピストン缶(二重容器システム、第1図)に注入し、ガス充填栓より、炭酸ガスを初体積が容器の約1/3、初圧が約8~9kg/cm<sup>2</sup>になるように注入し、エアゾール式染毛料とする。

【0038】尚、噴射剤としては、圧縮ガスでは、炭酸ガスの他、チッソ、笑気ガスを、液化ガスではフロン1, 12, 114, LPGを単独または混合して用いることができる。この染毛料を白髪に塗布し30℃にて30分間処理し水洗、シャンプーを行ない乾燥する。白髪はグレー系の色に染まった。このエアゾール式染毛料は、保

存中には、空気および/または噴射剤と接することができないのでPRODの安定性が高められる。また、ピストン缶に代えて、バッグイン缶およびゴムの圧力で直接の容器を加圧して内容物を押し出すEXXELSYSTEM(CONTAINER INDUSTRIES INC. アメリカ)を使用することができる。

#### 【0039】実施例7 二剤式染毛料(シャンプータイプ)

パラフェニレンジアミン	0.28%
パラアミノフェノール	0.1
オルトアミノフェノール	0.14
ニトロパラフェニレンジアミン	0.02
レゾルシン	0.4
ポリオキシチレンラウリルエーテル	
硫酸ナトリウム(38.0.)	10.0
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン	4.0
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	5.0
D-グルコース	5.5
プロピレングリコール	1.0
GOD(2.4単位/mg)	4.15
ムタロターゼ(0.95単位/mg)	0.1
ペルオキシダーゼ(112単位/mg)	0.0029
0.1Mリン酸塩緩衝液(pH6.5)	バランス

注: 処方中のGOD、ムタロターゼは染毛処理時の直前に添加する。

この組成物を白髪に塗布し30℃にて30分間処理し水洗し乾燥する。白髪はやや紫味をおびた褐色に染まった。また、従来シャンプーと同様にこの組成物を白髪に30℃にて3~5分間用いた後、すぐに水洗し乾燥する。10日間、白髪に毎日使用したところ、やや紫味をおびた褐色に染まった。

#### 【0040】実施例8 二剤式染毛料

〔染料溶液〕	
パラフェニレンジアミン	2.7 %
オルトアミノフェノール	0.2
レゾルシン	0.5
ラウリル硫酸ナトリウム	1.0
D-グルコース	11.0
エデト酸二ナトリウム	0.1
アスコルビン酸	0.4
アンモニア水、精製水	バランス

(pHをアンモニア水で7.0に調整)

#### 【0041】〔酵素溶液〕

PROD(1単位/mg)	20.0 %
ペルオキシダーゼ(112単位/mg)	0.006
グリセリン	3.0
0.1Mリン酸塩緩衝液(pH6.5)	バランス
まず染料溶液、酵素溶液を1:1の比率で混合した溶液を白髪に塗布し30℃にて30分間処理し水洗、シャン	

ブーを行ない乾燥する。白髪はグレー系の色に染まった。

【0042】実施例9 二剤式染毛料

〔染料溶液〕

パラフェニレンジアミン	0.8 %
パラアミノフェノール	0.2
オルトアミノフェノール	1.0
レゾルシン	1.6
オレイン酸	20.0
ビス-2-ヒドロキシエチルソルビタンアミン	9.0
ヒドロキシエチルステアリルアミド	6.0
プロピレンギコール	12.0
イソプロパノール	10.0
エデト酸二ナトリウム	0.3
亜硫酸ナトリウム	0.3
アンモニア水、精製水	バランス
(pHをアンモニア水で8.5に調整)	

【0043】〔酵素粉末〕

ウリカーゼ(2.8単位/mg)	15.4 %
尿酸	84.6

まず、染料溶液、酵素粉末を14:1の比率で混合した溶液を白髪に塗布し30℃にて30分間処理し水洗、シャンプーを行ない乾燥する。白髪は灰味をおびた褐色に染まった。

【0044】実施例10 三剤式染毛料

〔染料溶液〕

パラフェニレンジアミン	0.56%
パラアミノフェノール	0.20
オルトアミノフェノール	0.28
ニトロパラフェニレンジアミン	0.04
レゾルシン	0.80
流動パラフィン	5.0
ラノリンアルコール	2.0
ポリオキシエチレンラウリルエーテル リン酸(3E.O.)	2.0
ラウリン酸ジエタノールアミド	5.0
チオグリコール酸	0.2
エデト酸二ナトリウム	0.1
0.1Mリン酸塩緩衝液(pH6.5)	バランス

【0045】〔基質溶液〕

D-グルコース	21.6 %
精製水	バランス
〔酵素溶液〕	
ムタロターゼ(0.95単位/mg)	0.4 %
GOD(2.4単位/mg)	16.6
ペルオキシダーゼ(112単位/mg)	0.0116
グリセリン	3.0
0.1Mリン酸塩緩衝液(pH7.0)	バランス

まず、染料溶液、基質溶液、酵素溶液を2:1:1の比率で混合した溶液を白髪に塗布し30℃にて30分間処理す

理し水洗、シャンプーを行ない乾燥する。白髪はやや紫味をおびた褐色に染まった。

【0046】実施例11 チオグリコール酸を主成分とするコールド二浴式パーマネントウェーブ用剤

(チオグリコール酸系パーマネントウェーブ用剤)

〔第1剤(還元剤)〕

チオグリコール酸アンモニウム液	13.0 %
(チオグリコール酸として50%)	
ポリオキシエチレンオレイルエーテル(10E.O.)	1.0
10 ポリオキシエチレンオレイルエーテル(20E.O.)	1.0
ラウリル硫酸ナトリウム	0.5
加水分解コラーゲン液(20%)	2.0
エデト酸二ナトリウム	0.1
アンモニア水、精製水	バランス
(pHをアンモニア水で9.1に調整)	

【0047】〔第2剤(酸化固定剤)〕

PROD(1単位/mg)	20.0 %
ペルオキシダーゼ(112単位/mg)	0.0058
D-グルコース	3.6
20 グリセリン	3.0
精製水	バランス

注: 処方中のPRODは第2剤処理時の直前に添加する。まず、常法に従い、毛髪の毛先をペーパーで保護して直径1.5cmのプラスティック製ロッドに巻きつけ、上記組成の第1剤中に30℃で10分間浸漬した後流水で1分間水洗し、次いで、第2剤中に30℃で10分間浸漬、水洗してパーマネントウェーブ処理を行った。この結果、毛髪は、根元から毛先まで均一なウェーブが得られた感触も良好であった。

【0048】実施例12 システインを主成分とするコールド二浴式パーマネントウェーブ剤(システイン系パーマネントウェーブ用剤)

〔第1剤(還元剤)〕

塩酸L-システイン	7.0 %
セタノール	0.5
オレイルアルコール	0.5
ポリオキシエチレンセチルエーテル(10E.O.)	1.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル(15E.O.)	1.0
エデト酸二ナトリウム	0.1

40 モノエタノールアミン、精製水

(pHをモノエタノールアミンで9.1に調整)

【0049】〔第2剤(酸化固定剤)〕

GOD(2.4単位/mg)	8.3 %
ムタロターゼ(0.95単位/mg)	0.2
ペルオキシダーゼ(112単位/mg)	0.0058
D-グルコース	3.6
ソルビトール	3.0
精製水	バランス

注: 処方中のGODは、第2剤処理時の直前に添加する。

上記組成物について、実施例-11と同様にパーマネントウェーブ処理を行なった。この結果、毛髪は、根元から毛先まで均一なウェーブが得られ、感触も良好であった。

**実施例13 チオグリコール酸を主成分とする加温二浴式パーマネントウェーブ用剤**

**[第1剤(還元剤)]**

チオグリコール酸アンモニウム液 (チオグリコール酸として50%)	10.0 %
セタノール	0.5
オレイルアルコール	0.5
ポリオキシエチレンセチルエーテル(10E.O.)	1.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル(15E.O.)	1.0
エデト酸二ナトリウム	0.1
炭酸水素アンモニウム、精製水	バランス

(pHを炭酸水素アンモニウムで7.5に調整)

**[0051] [第2剤(酸化固定剤)]**

実施例11の2剤と同様

上記組成物について実施例10と同様にパーマネントウェーブ処理を行なった。ただし、第1剤、第2剤処理共に、45℃で行なった。この結果、毛髪は、根元から毛先まで均一なウェーブが得られ、感触も良好であった。

**[0052]**

**【発明の効果】**本発明によれば、穏やかな酸化作用で充

た。

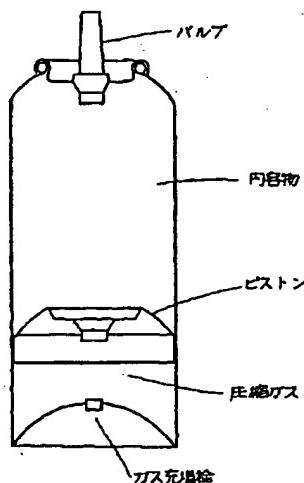
**【0050】**

分な効果を有する毛髪用化粧料組成物ならびに皮膚刺激が少なく、毛髪および皮膚を傷めることの少ない酸化染毛料の酸化剤、二浴式パーマネントウェーブ用酸化固定剤組成物など酸化的機能を有する毛髪用化粧料組成物が提供される。

**【図面の簡単な説明】**

**【図1】**は本発明実施例で用いるピストン缶の断面図を示す。

**【図1】**



フロントページの続き

(72)発明者 萩野 浩志  
東京都世田谷区上野毛3-16-1-701